

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-327098

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/10

C08K 3/00

C08K 5/14

C08L 23/04

C08L 23/20

C08L 53/02

C08L 91/00

(21)Application number : 2002-050699

(71)Applicant : RIKEN TECHNOS CORP

(22)Date of filing : 27.02.2002

(72)Inventor : TASAKA MICHIHISA
YAMAMOTO SHINRI
MASUBUCHI NAGANORI

(30)Priority

Priority number : 2001051610 Priority date : 27.02.2001 Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition having excellent moldability in extrusion molding, injection molding and blow molding, giving a molding with good mechanical properties, not thermally deformed at a high temperature of $\geq 150^{\circ}\text{C}$ and tolerable for continuous use.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition comprises (a) 100 pts.wt. of at least a kind of elastomer selected from the group consisting of a block copolymer composed of at least two polymer blocks A comprising mainly aromatic vinyl compound and at least one polymer block B comprising mainly conjugated diene compound, a hydrogenated block copolymer thereof and an olefinic copolymer rubber, (b) 5 to 500 pts.wt. of a polypropylene-based resin and (c) 5 to 450 pts.wt. of a polymethylpentene-based resin, where the weight ratio (b)/(c) is 0.2 to 6.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327098

(P2002-327098A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/14		5/14	
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	
23/20		23/20	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-50699 (P2002-50699)	(71) 出願人	000250384 リケンテクノス株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(22) 出願日	平成14年2月27日 (2002. 2. 27)	(72) 発明者	田坂 道久 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 リケンテクノス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-51610 (P2001-51610)	(72) 発明者	山本 真利 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 リケンテクノス株式会社内
(32) 優先日	平成13年2月27日 (2001. 2. 27)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械特性が良好で、150℃以上の高温下で熱変形せず、連続使用が可能であり、さらに押出成形性、射出成形性、ブロー成形性に優れた熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 (a) 芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、水添ブロック共重合体、及びオレフィン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種のエラストマー100重量部、(b) ポリプロピレン系樹脂5～500重量部、及び(c) ポリメチルペンテン系樹脂5～450重量部を含有する組成物であって、(b)/(c)の重量比が0.2～6.5であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) (a-1) 芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、(a-2) (a-1) を水素添加して得られる水添ブロック共重合体、及び(a-3) オレフィン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種のエラストマー100重量部、(b) ポリプロピレン系樹脂5～500重量部、及び(c) ポリメチルペンテン系樹脂5～450重量部を含む組成物であって、(b)/(c)の重量比が0.2～6.5であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 (d) ポリエチレン系樹脂1～250重量部を更に含み、(d)/(c)の重量比が0.2～4であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 (e) 有機過氧化物0.01～3.5重量部を更に含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 (f) 非芳香族系ゴム用軟化剤1～200重量部を更に含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 (g) 無機充填剤1～300重量部を更に含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、特に、耐熱変形性、押出成形性、射出成形性、ブロー成形性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性及びリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

【0003】熱可塑性エラストマーの中でも、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体であるスチレン-ブタジエンブロックポリマー(SBS)やスチレン-イソプレンブロックポリマー(SIS)などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

【0004】また、これらのエラストマー中のスチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加したエラストマー組成物は、耐熱老化性(熱安定性)および耐候性を向上させたエラストマーとして、さ

らに広く多用されている。

【0005】また、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマー組成物は、未だゴムの特性、例えば、耐油性、加熱加圧変形率(圧縮永久歪み)や高温時のゴム弾性に問題があり、この点を改良するものとして、上記ブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を架橋させて得られる架橋体が提案されている(例えば、特開昭59-6236号公報、特開昭63-57662号公報、特公平3-49927号公報、特公平3-11291号公報及び特公平6-13628号公報)。

【0006】しかしながら、これらの架橋熱可塑性エラストマーであっても、高温、特に150℃以上では、機械特性が発現せず、連続使用温度も約120℃以下のものがほとんどであり、例えば、自動車エンジン周辺部材のような高温にさらされる部品の材料として用いる用途においては、その使用に問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、機械特性が良好で、150℃以上の高温下で熱変形せず、連続使用が可能であり、さらに押出成形性、射出成形性、ブロー成形性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性エラストマーに特定割合のポリプロピレン樹脂とポリメチルペンテン系樹脂を配合することにより、耐熱性に優れた熱可塑性エラストマーが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の第1の発明は、(a) (a-1) 芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、(a-2) (a-1) を水素添加して得られる水添ブロック共重合体、及び(a-3) オレフィン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種のエラストマー100重量部、(b) ポリプロピレン系樹脂5～500重量部、及び(c) ポリメチルペンテン系樹脂5～450重量部を含む組成物であって、(b)/(c)の重量比が0.2～6.5であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物である。

【0010】また、本発明の第2の発明は、(d) ポリエチレン系樹脂1～250重量部を更に含み、(d)/(c)の重量比が0.2～4であることを特徴とする第1の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0011】また、本発明の第3の発明は、(e) 有機過氧化物0.01～3.5重量部を更に含むことを特徴とする第1又は2の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0012】また、本発明の第4の発明は、(f) 非芳香族系ゴム用軟化剤1〜200重量部を更に含むことを特徴とする第1〜3のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0013】また、本発明の第5の発明は、(g) 無機充填剤1〜300重量部を更に含むことを特徴とする第1〜4のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明を構成する成分、製造方法、用途について以下に詳細に説明する。

【0015】1. 熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

(1) エラストマー成分(a)

本発明で用いるエラストマー成分(a)は、次の(a-1)、(a-2)、(a-3)の群から選ばれる少なくとも一種のエラストマーである。

【0016】(a-1) ブロック共重合体

ブロック共重合体成分(a-1)は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体である。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-A等の構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を挙げることができる。

【0017】上記ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を5〜60重量%、好ましくは20〜50重量%含み、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAは、好ましくは、芳香族ビニル化合物のみからなるか、または芳香族ビニル化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と任意成分、例えば共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。

【0018】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、好ましくは、共役ジエン化合物のみからなるか、または共役ジエン化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と任意成分、例えば芳香族ビニル化合物との共重合体ブロックである。

【0019】ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは5,000〜1,500,000、より好ましくは10,000〜550,000、更に好ましくは100,000〜400,000の範囲であり、分子量分布は1.0以下である。ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0020】また、これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの)、一部ブロック状又はこれらの任意の

組合せでなっているもよい。芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0021】ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレン等のうちから1種又は2種以上を選択でき、なかでもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種又は2種以上が選ばれ、なかでもブタジエン、イソプレン及びこれらの組合せが好ましい。

【0022】上記ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体(SIS)、等が挙げられる。

【0023】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒又はチーグラ型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができる。

【0024】(a-2) 水添ブロック共重合体
水添ブロック共重合体成分(a-2)は、(a-1)の水素添加物であり、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の水素添加物である。

【0025】成分(a-1)の水素添加物にあって、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、その水素添加率は任意であるが、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上である。また、そのマイクロ構造は、任意であり、例えば、ポリブタジエンブロックにおいては、1,2-マイクロ構造が好ましくは20〜50重量%、特に好ましくは25〜45重量%である。また、1,2-結合を選択的に水素添加した物であっても良い。ポリイソプレンブロックにおいてはイソプレンの好ましくは70〜100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつイソプレンに由来する脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0026】用途により水素添加したブロック共重合体を使用する場合には、上記水添物を用途に合わせて適宜使用することが出来る。

【0027】(a-2) 成分の水添ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-エチ

レン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体 (SEPS)、スチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン共重合体 (部分水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、SBBS) 等を挙げることができる。

【0028】(a-3) オレフィン系共重合体ゴム
オレフィン系共重合体ゴム成分 (a-3) は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等の α -オレフィンが共重合してなるエラストマーあるいはこれらと非共役ジエンとが共重合してなるオレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。

【0029】非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

【0030】このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体ゴム等が挙げられる。

【0031】(2) ポリプロピレン系樹脂成分 (b)
本発明で用いるポリプロピレン系樹脂は、パーオキシド分解型オレフィン系樹脂であって、有機過酸化物の存在下に加熱処理することによって熱分解して分子量を減じ、熔融時の流動性が増大するようになり、得られるエラストマー組成物のゴム分散性を良好にし、かつ成形品の外観を良好にすると共に、硬度及び収縮率の調整に効果を有するものである。

【0032】本発明で用いるポリプロピレン系樹脂は、結晶性ポリプロピレンであり、プロピレン単独重合体とプロピレン含量が50モル%以上のプロピレン- α -オレフィン共重合体とが挙げられる。ここで、 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどとの共重合体を挙げることができる。これらの中では、プロピレンホモ重合体、プロピレンとエチレンのブロック又はランダム共重合体が好ましい。

【0033】上記プロピレンとエチレンのブロック共重合体にあつては、ホモ重合部分のDSC測定による融点は T_m が150~167℃、 ΔH_m が25~83mJ/mgの範囲のものが好ましい。結晶化度はDSC測定の T_m 、 ΔH_m から推定することができる。 T_m 、 ΔH_m が上記の範囲外では、得られるエラストマー組成物の耐油性や150℃以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0034】また、成分 (b) のメルトフローレート (MFR、ASTM D-1238、L条件、230℃) は、好ましくは0.1~200g/10分、更に好ましくは0.5~100g/10分である。MFRが0.1g/10分未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、200g/10分を超えると、得

られるエラストマー組成物の機械的強度が低下する。

【0035】成分 (b) の配合量は、成分 (a) 100重量部に対して、5~500重量部であり、好ましくは10~200重量部である。配合量が5重量部未満であると、機械特性が低下するとともに成形性が悪化し、500重量部を超えると、得られたエラストマー組成物の耐熱変形性が悪化する。

【0036】(3) ポリメチルペンテン系樹脂成分 (c)

本発明で用いるポリメチルペンテン系樹脂成分 (c) は、高融点の樹脂であり、耐熱性に優れ、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱変形性の機能を果たす。(c) 成分は、メチル-1-ペンテン系重合体であつて、4-メチル-1-ペンテン及び/又は、3-メチル-1-ペンテン単独重合体、または4-メチル-1-ペンテン及び/又は、3-メチル-1-ペンテンと他の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。中でも4-メチル-1-ペンテン単独重合体、または4-メチル-1-ペンテンと他の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコサン等の炭素数2~20 α -オレフィンが挙げられる。これらの中では、柔軟性やブレンドする他の樹脂との混練性を考慮すると、エチレンを始めとする α -オレフィンとの共重合体がより好ましい。

【0037】共重合体としては、4-メチル-1-ペンテン及び/又は、3-メチル-1-ペンテンを好ましくは、80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、更に好ましくは90重量%以上を含む4-メチル-1-ペンテン及び/又は、3-メチル-1-ペンテンを主体とする共重合体とが好ましい。これらは1種単独で、あるいは2種以上で組み合わせて使用することができる。

【0038】このような、4-メチル-1-ペンテン及び/又は、3-メチル-1-ペンテン系重合体のメルトフローレート (MFR) は、ASTM D1238に準じ、荷重5.0kg、温度260℃の条件で測定した値で、0.1~400g/10分の範囲にあることが好ましい。より好ましくは0.5~200g/10分、更に好ましくは1.0~150g/10分の範囲である。

【0039】また、融点は、好ましくは200~260℃、より好ましくは210~240℃、さらに好ましくは215~235℃であり、密度 (ASTM D1505) は、好ましくは0.80~0.86g/cm³、より好ましくは0.82~0.84g/cm³、さらに好ましくは0.825~0.840g/cm³であるものが好適である。

【0040】4-メチル-1-ペンテン系及び/又は3-メチル-1-ペンテン重合体としては、市販品を使用することができ、具体的には、三井化学 (株) 製のTP

X、MX001、MX002、MX004、MX021、MX321、RT18又はDX845（いずれも商標）などがある。

【0041】成分（c）の配合量は、成分（a）100重量部に対して、5～450重量部であり、好ましくは10～250重量部である。配合量が5重量部未満であると、耐熱変形性が悪化し、450重量部を超えると、得られたエラストマー組成物の機械特性が低下するとともに成形性が悪化する。

【0042】なお、本発明のエラストマー組成物においては、上記の範囲において、ポリプロピレン系樹脂成分（b）とポリメチルペンテン系樹脂成分（c）における、（b）／（c）の重量比は、0.2～6.5であり、好ましくは0.5～6.5である。上記の範囲にすることにより、耐熱変形性と成形性のバランスの優れたエラストマー組成物とすることができる。重量比（b）／（c）が0.2未満であると、機械特性や成形性が悪化し、6.5を超えると耐熱変形性が悪化する。

【0043】（4）ポリエチレン系樹脂（d）
本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、ポリエチレン系樹脂成分（d）を配合することができる。成分（d）は、耐熱変形性を悪化させずに溶融時の粘度を向上させ、同時に有機過酸化物の存在下で加熱処理することにより、主として架橋反応を起こし、その流動性を低下させるものである。（d）成分としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン等が挙げられる。これらの中では、高密度ポリエチレンが好ましい。

【0044】成分（d）の配合量は、成分（a）100重量部に対して、配合する場合は、1～250重量部が好ましく、より好ましくは5～100重量部である。250重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の耐熱変形性が悪化する。

【0045】なお、本発明のエラストマー組成物において、（d）成分を配合する場合においては、上記の範囲において、ポリエチレン系樹脂成分（d）とポリメチルペンテン系樹脂成分（c）における、（d）／（c）の重量比は、0.2～4が好ましく、より好ましくは0.5～3である。上記の範囲にすることにより、耐熱変形性を悪化させずに押出成形性、ブロー成形性を向上させたエラストマー組成物とすることができる。重量比（d）／（c）が0.2未満であると、押出成形性、ブロー成形性が改良されず、4を超えると耐熱変形性が悪化する。

【0046】（5）有機過酸化物成分（e）
本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、有機過酸化物成分（e）を配合することができる。成分（e）は、ラジカルを発生せしめ、そのラジカルを連鎖的に反応させて、成分（a）及び、必要に応じて配

合される（d）成分を架橋せしめる働きをする。また、同時に、成分（b）を分解して溶融混練時の組成物の流動性をコントロールしてゴム成分の分散を良好にせしめる。

【0047】成分（e）としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルパーオキシ）バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド等を挙げることができる。これらのうちで、臭気性、着色性、スコーチ安全性の観点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3が特に好ましい。

【0048】成分（e）の配合量は、配合する場合は、成分（a）100重量部に対して、0.01～3.5重量部であり、好ましくは0.05～1.25重量部である。配合量が0.01重量部未満では、架橋を十分達成できず、得られるエラストマーの耐熱性、機械的強度が低い。一方、3.5重量部を超えると、成形性が悪くなる。

【0049】（6）非芳香族系ゴム用軟化剤成分（f）
本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、非芳香族系ゴム用軟化剤成分（f）を配合することができる。成分（f）としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を挙げることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものはパラフィン系、ナフテン環炭素数が30～40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0050】本発明の成分（f）として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は、区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分（a）が可溶となり、架橋反応等を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。成分（f）としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが

特に適している。また、液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン等が挙げられる。

【0051】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20~50,000 cSt、100℃における動的粘度が5~1,500 cSt、流動点が-10~-15℃、引火点(COC)が170~300℃を示すのが好ましい。さらに、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0052】成分(f)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~200重量部であり、好ましくは5~100重量部である。配合量が1重量部未満であると、成形性が悪化し、200重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の耐熱変形性が低下し、軟化剤がブリードアウトしやすくなる。

【0053】(7) 無機充填剤成分(g)

本発明のエラストマー組成物においては、必要に応じて、無機充填剤成分(g)を配合することができる。成分(g)は、エラストマー組成物から得られる成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。成分(g)としては、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ガラス繊維、中空ガラスバルーン、炭素繊維、チタン酸カルシウム繊維、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)等が挙げられる。これらのうち、炭酸カルシウム、タルクが特に好ましい。

【0054】成分(g)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~300重量部が好ましく、より好ましくは5~100重量部である。300重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、成形性が悪化し、かつ、成形外観が低下する。

【0055】(8) その他の成分

なお、本発明のエラストマー組成物は、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、上記の成分(a)~(f)の合計100重量部に対して、0~3.0重量部が好まし

く、特に好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0056】2. 熱可塑性エラストマー組成物の製造
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分(a)~(c)、又は必要に応じて成分(d)~(g)等を加えて、各成分を同時にあるいは任意の順に加えて溶融混練することにより製造することができる。

【0057】溶融混練の方法は、特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、溶融混練の温度は、好ましくは200~270℃である。

【0058】3. 熱可塑性エラストマー組成物の用途
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械特性が良好で、150℃以上の高温下で熱変形せず、連続使用が可能であり、さらに押出成形性、射出成形性、ブロー成形性に優れているため、主として、自動車エンジンルーム内部材、エンジン周辺部材等の用途に用いることができる。

【0059】

【実施例】本発明を以下の実施例、比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明で用いた物性の測定法及び試料を以下に示す。

【0060】1. 物性測定方法

(1) 硬度: JIS K 6253に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。

【0061】(2) 曲げ弾性率: ASTM D 790に準拠し、6.3mm厚プレスシートを用いて室温で測定した。

【0062】(3) 引張強さ: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、3号ダンベル型試験片に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。(室温及び150℃で測定した。)

【0063】(4) 100%伸び応力: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、3号ダンベル型試験片に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

【0064】(5) 破断伸び: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、3号ダンベル型試験片に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

【0065】(6) 射出成形性: 型締め圧120トンの射出成形機を用い、成形温度220℃、金型温度40℃、射出速度55mm/秒、射出圧力600kg/cm²、保圧圧力400kg/cm²、射出時間6秒、冷却時間45秒、13.5×13.5×2mmシートを成形した。デラミネーション、表層剥離、変形及び著しく外観を悪化させるようなフローマークの有無を目視により

判断し、つぎの基準で評価した。

◎：非常に良い

○：良い

×：悪い

【0066】(7) 押出成形性：50mm×1mmのシートを押出成形し、ドローダウン性、表面外観や形状を観察し、次の基準で評価した。

◎：非常に良い

○：良い

×：悪い

【0067】(8) ブロー成形性：2mm厚×25mmφの円筒形バリソンを2倍にブローし、ドローダウン性、表面外観や形状を観察し、次の基準で評価した。

◎：非常に良い

○：良い

×：悪い

【0068】2. 実施例及び比較例において用いた試料

(1) SBSブロック共重合体成分(a-1)：VECTOR2518 (DEXCO POLYMERS社製)

(2) 水添ブロック共重合体成分(a-2)：セプトン4077 (クラレ株式会社製)、スチレン含有量：30重量%、イソブレン・ブタジエン含有量：70重量%、数平均分子量：260,000、重量平均分子量：320,000、分子量分布：1.23、水素添加率：90%以上

(3) オレフィン共重合体ゴム成分(a-3)：エチレン・ブテン共重合体(EBR)；エスブレンN0441 (住友化学工業株式会社製)

(4) ポリプロピレン(PP)成分(b)：PP-BC8 (日本ポリケム株式会社製)、結晶化度：Tm166℃、ΔHm82mJ/mg、MFR1.8g/10分(230℃、2.16kg)

(5) ポリメチルペンテン系樹脂成分(c)：TPX MX021 (三井化学株式会社製)

(6) ポリエチレン樹脂成分(d)：HDPE-HB-214R (日本ポリケム株式会社製)、結晶化度：Tm130℃、ΔHm106mJ/mg、MFR0.05g/10分(190℃、2.16kg)

(7) 有機過酸化物成分(e)：パーヘキサ25B (日本油脂株式会社製)

(8) 軟化剤成分(f)：ダイアナプロセスオイル PW-90 (出光興産株式会社製)

(9) 炭酸カルシウム成分(g)：NS400 (三共精粉株式会社製)

(10) ヒンダードフェノール/フォスファイト/ラクトン系複合酸化防止剤成分(h)：HP2215 (チバスペシャリティケミカルズ製)

【0069】実施例1～8、比較例1～4

表1及び表2に示す量の各成分を用い、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度250℃、スクリー回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表1及び表2に示す。

【0070】

【表1】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
エラストマー組成物	成分(a-1) SBS	重量部	0	0	75	0	0	0	0	0
	成分(a-2) SEPS	重量部	100	25	25	25	25	25	25	25
	成分(a-3) EBR	重量部	0	75	0	75	75	75	75	75
	成分(b) PP	重量部	30	65	65	125	65	65	160	65
	成分(c) TPX	重量部	115	60	60	55	60	60	30	65
	成分(d) HDPE	重量部	0	60	60	125	60	60	110	275
	成分(e) Peroxide	重量部	2.8	0.15	0.15	0.15	0.15	0	0.15	0.7
	成分(f) PW90	重量部	100	40	40	40	0	40	40	40
	成分(g) CaCO ₃	重量部	75	75	75	75	75	75	75	75
	成分(h) Antioxidant	重量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	(b)/(c)	重量比	0.28	1.25	1.25	2.22	1.25	1.25	5	1.18
	(d)/(c)	重量比	—	1	1	2.22	1	1	3.67	5
評価結果	比重		0.97	0.97	1.01	0.99	1.00	0.97	0.99	0.96
	硬度	A硬度	76	77	78	91	89	75	93	85
	曲げ弾性率	MPa	315	290	320	470	515	265	560	450
	引張強さ(室温)	MPa	5.9	5.4	5.9	8.8	10.3	7.5	11.5	6.8
	引張強さ(150℃)	MPa	1.1	1.5	1.7	2.1	2.8	0.8	1.2	1
	100%応力	MPa	2.9	3.7	4.1	4.5	5.3	2.6	3.9	2.5
	破断伸び	%	230	240	250	530	340	365	680	630
	射出成形性	—	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	押出成形性	—	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	ブロー成形性	—	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

【0071】

【表2】

			比較例			
			1	2	3	4
エラストマー組成物	成分 (a-1) SBS	重量部	0	0	0	0
	成分 (a-2) SEPS	重量部	25	25	25	25
	成分 (a-3) EER	重量部	75	75	75	75
	成分 (b) PP	重量部	0	65	510	65
	成分 (c) TPX	重量部	60	0	50	400
	成分 (d) HDPE	重量部	50	60	50	50
	成分 (c) Peroxide	重量部	0.15	0.15	0.15	0.15
	成分 (f) PW90	重量部	40	40	40	40
	成分 (g) CaCO ₃	重量部	75	75	75	75
	成分 (h) Antioxidant	重量部	0.8	0.8	0.8	0.8
	(b) / (c)	重量比	—	0	10.2	0.13
	(d) / (c)	重量比	1	0	1	0.1
評価結果	比重		0.98	0.99	0.93	0.94
	硬度	A 硬度	70	72	92	87
	曲げ弾性率	MPa	190	220	720	580
	引張強さ (室温)	MPa	4.8	9.5	12.5	5.5
	引張強さ (150°C)	MPa	0.6	0	0.1	3.1
	100%応力	MPa	3.4	3.7	4.8	4.2
	破断伸び	%	160	450	590	180
	射出成形性	—	×	○	○	×
	押出成形性	—	×	○	○	×
	ブロー成形性	—	×	○	○	×

【0072】表1及び表2より明らかなように、実施例1～8は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物である。任意成分である成分(d)～(h)の有無にかかわらず、いずれの熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。また、成分(a-2)のセプトン4077の一部、又は全部をタフテックP JT-90(旭化成社製 スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン共重合体、SBBS、スチレン含有量:30重量%、重量平均分子量(Mw):110,000、数平均分子量(Mn):99,000、分子量分布:1.11)に置換しても同様に良好な結果が得られた。

【0073】一方、比較例1は、成分(b)を配合しなかった場合であり、熱可塑性エラストマー組成物は破断伸びに劣り、射出成形性、押出成形性、ブロー成形性が悪かった。比較例2は、成分(c)を配合しなかった場

合であり、熱可塑性エラストマー組成物は高温時の引張強さが0であり、耐熱性に劣った。比較例3は、成分(b)の量が多すぎ、(b)/(c)が大きすぎる場合であり、熱可塑性エラストマー組成物は高温時の引張強さが小さく、耐熱性に劣った。比較例4は、(b)/(c)が小さすぎる場合であり、熱可塑性エラストマー組成物は破断伸びに劣り射出成形性、押出し成形性、ブロー成形性が悪化した。

【0074】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械特性が良好で、150°C以上の高温下で熱変形せず、連続使用が可能であり、さらに押出成形性、射出成形性、ブロー成形性に優れているため、主として、自動車エンジンルーム内部材、エンジン周辺部材等の用途に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08L 53/02
91/00

識別記号

FI
C08L 53/02
91/00

(参考)

(72)発明者 増淵 長則
東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
リケンテクノス株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AE05U BB03Z BB05X BB12W
BB15W BB15X BB17X BB17Y
BL00X BP01X BP02W DA017
DA037 DD037 DE077 DE137
DE187 DE237 DG047 DJ007
DJ017 DJ037 DJ047 DJ057
DL007 EK036 EK046 EK056
EK086 FA047 FA107 FD017
FD146 GN00